

Aus dem Institut für Rechtsmedizin der
Universität Marburg
Komm. Direktor: Prof. Dr. R. Hilgermann

UNTERSUCHUNGEN ZUR QUANTITATIVEN
SPURENANALYSE VON ARSEN UND ANTIMON AN
ORGANISCHEM UNTERSUCHUNGSMATERIAL

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades der gesamten Medizin

dem Fachbereich Humanmedizin der
Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von —

BERNHARD SCHUMANN

aus Podberesje/UdSSR

Marburg 1976

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

Aus dem Institut für Rechtsmedizin der
Universität Marburg
Komm. Direktor: Prof. Dr. R. Hilgermann

UNTERSUCHUNGEN ZUR QUANTITATIVEN
SPURENANALYSE VON ARSEN UND ANTIMON AN
ORGANISCHEM UNTERSUCHUNGSMATERIAL

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades der gesamten Medizin

dem Fachbereich Humanmedizin der

Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

BERNHARD SCHUMANN

aus Podberesje/UdSSR

Marburg 1976

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg



Angenommen vom Fachbereich Humanmedizin

der Universität am 5. November 1976

gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs

Dekan: Prof. Dr. med. Neurath

Referent: Prof. Dr. med. F. Schleyer

Correferent: Priv.Do. Dr. med. J. Schneider

I n h a l t

	Seite
A. Einleitung	1
1. Kurzer geschichtlicher Überblick über die Anwendung des Arsens	1
2. Fallbeschreibung	3
3. Fragestellung	7
B. Methodik	10
1. Allgemeine Vorbemerkungen	10
2. Aufschluß des Untersuchungsmaterials	11
3. Abtrennung der Störionen	13
4. Nachweisverfahren	16
C. Arbeitsvorschriften	20
1. Veraschung	20
2. Arsennachweis nach FRIES	21
3. Antimonnachweis nach FRIES	23
4. Antimon- und Arsennachweis nach WYATT	24
D. Eigene Versuche	34
1. Veraschung von Vollblut	34
2. Erstellung der Eichgeraden	35
3. Erfahrungen bei der Beleganalyse	45
4. Ergebnisse der Beleganalyse	49
E. Zusammenfassung	52
F. Literatur	55
G. Anhang: Endgültige Analysenvorschrift	56

A. Einleitung

1. Kurzer geschichtlicher Überblick über die Anwendung des Arsens

Seit mehr als zwei Jahrtausenden ist die Giftigkeit des Arsens bekannt (LEWIN). In der Kriminalgeschichte ist Arsen, dank seiner unauffälligen Beibringungsmöglichkeiten, z.B. in Nahrungsmitteln, als das bei Morden früher am häufigsten verwendete Gift bekannt. Aber ebensolange wurde Arsen in seinen verschiedenen Verbindungen in der Medizin angewandt, auch dort oft genug mit tödlichem Ausgang. Neben lokal wirksamen Arsenverbindungen wie Auripigment (As_2S_3), die bei Entzündungen und Geschwülsten der Haut aufgetragen wurden, wurden Arsenige Säure vor allem als Roborans in Form der Fowler'schen Lösung (1%ig an As_2O_3) und im 20. Jahrhundert Arsenverbindungen (Salvarsan und Neosalvarsan) zur Behandlung der Lues eingesetzt. Zur Steigerung der allgemeinen Leistungsfähigkeit, aber auch als potenzsteigerndes Mittel, wurde in einigen Gegenden Europas Arsen trioxyd in anfangs kleinen, später steigenden Dosen eingenommen ("Arsenikesser").

Industriell wurden Arsenverbindungen bei der Herstellung von Glas, Emaille und Farben (Schweinfurter Grün) verwertet. Ab etwa 1925 diente Arsen der Landwirtschaft in verschiedenen Verbindungen zur Schäd-

lingsbekämpfung, vor allem im Obst- und Weinbau als Spritzmittel (TELEKY). Aus dieser Zeit wird von zahlreichen unbeabsichtigten Vergiftungen durch Genuß ungewaschenen Obstes und arsenhaltigen Weines berichtet.

Als Mediziner und Pathologen erkannten, daß nach jahrelanger Aufnahme sehr kleiner Arsenmengen Veränderungen der Haut entstehen (Melanosen und Hyperkeratosen), auf deren Boden sich dann bösartige Tumoren entwickelten, wurde die Verwendung arsenhaltiger Verbindungen in Industrie und Landwirtschaft verboten. 1971 wurde Arsen von der WHO zur kanzerogenen Substanz erklärt, und der Gebrauch weltweit unter schärfste Sicherheitskontrollen gestellt.

Heute spielt Arsen nur noch bei gewerblichen Vergiftungen eine gewisse Rolle (TELEKY). Besonders gefährdet sind dabei metallverarbeitende oder -aufarbeitende Betriebe, in denen mit Arsen und auch Antimon verunreinigte Schlacken, Aschen und Metallabfälle nach Lösen in Säuren verarbeitet werden, da es dabei zur Bildung von Arsenwasserstoff (AsH_3) kommen kann. Schon $30-50 \text{ cm}^3$ dieses Gases wirken eingeatmet tödlich und auch größere Verdünnungen sind noch hochgiftig, so daß es unter ungünstigen äußeren Bedingungen oder bei unvorsichtigem Arbeiten immer wieder zu Vergiftungen durch Arsenwasserstoff kommen kann. Auch bei dem dieser Arbeit zugrundeliegenden Fall handelte es sich um eine gewerbliche Arsenwasserstoffvergiftung.

2. Fallbeschreibung

Im März 1969 traten bei 7 Arbeitern eines Betriebes, der sich mit der Aufbereitung zinkhaltiger Metallabfälle zur Lithopone-Herstellung beschäftigt, akute Vergiftungserscheinungen mit Übelkeit, Erbrechen und starken Kopfschmerzen auf. Die bei allen 7 Arbeitern beobachtete Hämolyse führte in einem Fall zum akuten Nierenversagen, an dem der betroffene Arbeiter 5 Tage nach Auftreten der ersten Vergiftungssymptome verstarb.

Bei einer Betriebsbegehung durch einen toxikologischen Sachverständigen konnten folgende Umstände ermittelt werden: In dem Betrieb wird nach einem seit 1898 unveränderten Verfahren Lithopone hergestellt. Lithopone ist ein im wesentlichen aus gefällttem und geglühtem Zinksulfid und gefällttem und geglühtem Bariumsulfat bestehendes, lichtechtes Weißpigment mit 30-60% Zinksulfidgehalt. Es wird zu Streichfarben, Lacken und Spachteln verarbeitet, in der Gummiindustrie und in der Kunststoffindustrie auch als Aufhellmittel und Füllstoff verwendet (ULLMANN).

Als Rohmaterialien dienen dem Betrieb zinkhaltige Abfallstoffe wie Zinksalmiackschlacke, Zinkkrätze und Zinkasche, die nach Prüfung des Zinkgehaltes und anderer, störender Begleitstoffe angekauft werden.

Die Rohstoffanalysen werden dabei vor allem im Hinblick auf die Gewinnung eines einwandfreien Farbpigments gemacht.

Die Hütte R. lagert die angelieferten Zinkabfälle in Boxen, aus denen ein Hublader die zur Verarbeitung benötigten Mengen entnimmt. Hierbei werden durch Entnahme aus verschiedenen Boxen verschiedene Rohmateriallieferungen mit wechselndem Zink- und natürlich auch Fremdmetallgehalt (Arsen, Antimon, Blei) miteinander vermischt. Dies aber bedeutet, daß bei Beginn der Verarbeitung keine genauen Aussagen über den Gehalt an Fremd- oder Schadstoffen gemacht werden können.

Der Hublader überführt das Rohmaterial in eine Zinklösetrommel, in der es unter Zusatz von Wasser aufgeschlämmt und in die Lösebottiche eingelassen wird.

Diese Lösebottiche sind säurefeste, ausgemauerte Eisengefäße mit einem Fassungsvermögen von 5 m^3 , ausgerüstet mit einer Holzabdeckung, einem mechanischen Rührer, einem Säurezulauf und einem Abzugsventil am Boden des Bottichs. Der Lösebottich wird zu einem Drittel mit Schlamm-Material beschickt und dann unter ständigem Rühren im Überschuß mit 96%iger Schwefelsäure versetzt. Durch entstehende Löse- und Verdünnungswärme erhitzt sich die stark saure Lösung bis zum Siedepunkt. Durch Zugabe kleiner Portionen Schlamm-Materials wird sie immer

mehr abgestumpft. Dieser Vorgang wird durch einen Arbeiter folgendermaßen kontrolliert: ein Holzstab wird durch eine 30 x 40 cm große Öffnung in der Bottichabdeckung in die Säure getaucht, ein paar Tropfen der Säure werden auf ein Indikatorpapier (Methylorange: Umschlag pH 3,1 - 4,4) gebracht und der Farbumschlag wird beobachtet. Tritt dieser auf, so ist der Löseprozeß beendet. Die noch sehr unreine Zinksulfatlösung wird zur Weiterverarbeitung über das Abzugsventil in eine Grube unter dem Bottich abgelassen und über eine zentrale Pumpe in die nächste Station gedrückt.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Metallarseniden und/oder Metallantimoniden und metallischem Zink können giftige Arsen- oder Antimonwasserstoffgase bereits beim Aufschlännen des Rohmaterials in der Zinklösetrommel entstehen. In den Lösebottichen entwickelt sich bei Einwirken der Säure auf metallisches Zink oder Eisen sogenannter naszierender Wasserstoff, der sehr reaktionsfähig ist und Arsen- und Antimonverbindungen in Arsenwasserstoff oder Antimonwasserstoff überführen kann.

Wasserstoff, der wesentlich leichter als Luft ist, entweicht mit der erhitzten Luft und dem Wasserdampf durch die über den Lösebottichen angebrachten Holzkamine. Obwohl Arsen- und Antimonwasserstoff wesentlich schwerer sind als Luft (2,7 und 5,69 mal), werden sie mit den aufsteigenden warmen

Dämpfen mitgerissen und durch die Kamine über den Lösebottichen entfernt.

Am Montag den 10.3.69 sollte die Lösestation nach 6tätiger Pause (Betriebsferien) wieder in Betrieb genommen werden. Mehrere Arbeiter waren an der Schlämntrommel, den Lösebottichen sowie mit der Reinigung des Zinksulfatlagerbehälters beschäftigt. Die Außentemperatur betrug an diesem Tag -5 bis -7°C, es wehte ein stetiger Ostwind, der auf die Abzugskamine drückte.

Im Laufe des Vormittags stellte sich bei den an der Schlämntrommel und dem Lösebottich tätigen Arbeitern Übelkeit ein, die noch zunahm, so daß die beiden Arbeiter die Station verlassen mußten. Bis zur endgültigen Schließung der Lösestation gegen 15 Uhr erkrankten noch zwei weitere Arbeiter, bis zum Abend waren es schließlich sieben, die an gleichen Symptomen (Übelkeit, Erbrechen, Kopf- und Gliederschmerzen) erkrankt waren. Zunächst wurde vermutet, daß die Arbeiter durch Resorption von Zinksulfat unter "Zinkfieber" litten. Sie wurden in verschiedenen Krankenhäusern behandelt. Als dann der Betriebschemiker den Verdacht einer Arsenwasserstoffvergiftung äußerte, wurden alle erkrankten Arbeiter in die Medizinische Universitätsklinik Marburg verlegt, um sie der bestmöglichen Behandlung zuzuführen.

Nach längerem Krankenhausaufenthalt konnten sechs der Arbeiter nach Hause entlassen werden, während der Arbeiter W. 5 Tage nach Auftreten der ersten Vergiftungserscheinungen in der Klinik verstarb. Das gerichtsärztliche Obduktionsgutachten ergab als Todesursache eine starke Anämie aller Organe, eine toxische Leberschädigung, sowie eine schwere Schädigung beider Nieren im Sinne einer hämoglobinurischen Nephroblastose.

3. Fragestellung

Der typische Krankheitsverlauf, in einem Fall auch der Obduktionsbefund, sowie die toxikologischen Untersuchungen des Leichenmaterials, bei denen hohe Arsenkonzentrationen in allen untersuchten Asservaten gefunden wurden, bestätigten den Verdacht einer Arsenwasserstoffvergiftung.

Zur weiteren Absicherung dieser Befunde wurden von allen noch vorhandenen Zinkabfällen in den verschiedenen Lagerboxen Proben entnommen und im Chemischen Institut der Technischen Hochschule München auf toxische Beimengungen untersucht. Bei diesen Analysen fanden sich in 2 Asservaten auffällig hohe Beimengungen an Blei und Antimon. Eine Prüfung der Lieferunterlagen ergab, daß diese Charge aus einem

Betrieb stammte, der Letternmetall aufarbeitete, und die dabei anfallenden Zinkabfälle stark durch Antimon und Blei verunreinigt waren.

Antimon bildet ebenso wie Arsen in Anwesenheit von naszierendem Wasserstoff hochgiftigen Antimonwasserstoff. Zum Vergleich seien hier die zulässigen maximalen Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK) für Arsenwasserstoff und Antimonwasserstoff angeführt.

MAK-Wert für Arsenwasserstoff 0,05 ppm (bis 1971)

MAK-Wert für Antimonwasserstoff 0,5 ppm

Da nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden konnte, daß an dem Unglückstag auch die antimonhaltige Charge mitverarbeitet worden war, konnte nur die quantitative Bestimmung von Arsen neben Antimon im Leichenmaterial zur Aufklärung dienen.

Daß diese Frage nicht nur von toxikologischem Interesse war, zeigt die im Fall einer Mischintoxikation veränderte juristische Beurteilung der Schuldfrage.

Wie schon erwähnt, werden vor Ankauf Proben des Rohmaterials sowohl auf ihren Zinkgehalt als auch auf Verunreinigungen wie Blei, Arsen und Kupfer untersucht.

Arsen wird in dem Betrieb mit der Probe von Marsh als Arsenspiegel nachgewiesen; Antimon, das wie Arsen ebenfalls einen Spiegel bildet, wird dabei ohne weitere Differenzierung mitbestimmt. In jedem

Fall weiß der Betriebschemiker, ob die angekauften Rohmaterialien arsenhaltig sind und kann wegen der ihm ebenfalls bekannten Gefährlichkeit des Arsenwasserstoffs entsprechende Vorsichtsmaßnahmen bei der Verarbeitung der Rohstoffe veranlassen. Antimonwasserstoff ist im Gegensatz zu Arsenwasserstoff weniger stabil und wird leichter an der Luft oxydiert. Eine Antimonwasserstoffvergiftung bei der Lithopone-Herstellung ist deshalb nur unter sehr ungünstigen äußeren Bedingungen möglich und wenig wahrscheinlich.

Die quantitative Bestimmung von Arsen und Antimon nebeneinander in organischem Material gehört nicht zur Routine eines toxikologischen Laboratoriums. In dieser Arbeit sollte daher eine Methode gefunden werden, nach der es möglich ist, Arsen und Antimon quantitativ und in Mikrogramm-Mengen ($10^{-6}g$) in organischem Untersuchungsmaterial wie Blut, Urin oder Organproben zu bestimmen.

B. Methodik

1. Allgemeine Vorbemerkungen

Eine quantitative Spurenanalyse stellt an die Genauigkeit der Arbeitsweise eines Untersuchers, wie an die Nachweismethode selbst, hohe Anforderungen. Die gesuchten Substanzen liegen in so kleinen Mengen ($10^{-6}g$) vor, daß die geringsten Verluste durch falsches Aufarbeiten, aber auch Verunreinigung der Geräte und Reagentien, sowie ungenügende Spezifität des Nachweises zu groben Verfälschungen der Ergebnisse führen können.

Organische Ausgangsmaterialien erschweren die Analyse zusätzlich dadurch, daß die gesuchten Substanzen in ihnen z.B. an Proteine gebunden vorliegen und einem direkten Nachweis so nicht zugänglich sind. Schließt man diese Materialien auf, so werden alle in ihnen enthaltenen, auch die störenden Elemente freigesetzt und müssen erst durch besondere Verfahren abgetrennt werden. Die dazu verwendeten Reagentien und Geräte stellen eine zusätzliche Gefahr der Einschleppung von Fremdionen dar, der durch einen Reagentienblindwert Rechnung getragen werden muß. Schließlich müssen die besonderen chemischen Eigenschaften der gesuchten Elemente Arsen und Antimon beachtet

werden. Sie verhalten sich in vielen Reaktionen sehr ähnlich, was ihre Trennung und ihren gleichzeitigen Nachweis in einer Probe sehr erschwert. So bilden beide Ionen mit naszierendem Wasserstoff leicht flüchtige Wasserstoffverbindungen. Auch die Chlorverbindungen des Arsen und Antimon sind in saurem Milieu flüchtig und können beim Säureaufschluß organischen Materials zu Verlusten führen.

Für die Analytik zeichnet sich folgender Arbeitsgang ab:

Aufschluß des organischen Materials,

Abtrennung von Störionen,

Nachweis von Arsen und Antimon durch spezifische Nachweisverfahren nebeneinander oder nach vorheriger Trennung nacheinander.

2. Aufschluß des Untersuchungsmaterials

Zum Aufschluß organischen Untersuchungsmaterials stehen zwei Verfahren zur Wahl: die trockene Veraschung im Glühofen und die nasse Veraschung mit Hilfe stark oxydierender Säuren. Bei der trockenen Veraschung werden die organischen Proben in kleine Tiegel aus Metall (Platin, Nickel) gebracht und in einem Glühofen unter Luftzutritt bei Temperaturen bis 600°C verglüht. Geringe Säuremengen

können als Veraschungshilfe dazugegeben werden.

Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in seiner einfachen Handhabung und dem fehlenden oder nur geringen Reagentienverbrauch und dem damit verbundenen niedrigen Chemikalien-Blindwert. Einschleppung von Spurenelementen durch die zutretende Luft, Verunreinigung der Tiegel, auch neu entstandene Verbindungen in der Asche oder mit dem Tiegelmaterial und die für Arsen und Antimon besonders wichtige, durch hohe Temperaturen bedingte Gefahr der Verflüchtigung als Chlorid oder Oxid, sind die Nachteile dieses Verfahrens.

Das Verfahren der Wahl für arsenhaltige organische Substanzen ist darum die nasse Veraschung. Hierbei werden die organischen Proben in Glas- oder Quarzgefäßen bei Temperaturen bis maximal 300°C und unter ständigem Säurezusatz bis zum vollkommenen Aufschluß oxydiert.

Als besonders geeignet haben sich (KOCH, STAFFORD, WYATT und KERSHAW) Gemische aus konzentrierter Schwefelsäure, Salpetersäure, und bei besonders schwer zu veraschenden Substanzen auch Perchlorsäure erwiesen. Dabei werden zu einer während der gesamten Veraschung konstanten Menge Schwefelsäure, die ein zu hohes Ansteigen der Temperatur verhindern soll, kleine Portionen

konzentrierter Salpetersäure dazugegeben bis der Aufschluß beendet ist, was am Heller- bis Farbloswerden des Reaktionsansatzes zu beobachten ist. Schwer oxydierbares Untersuchungsmaterial wird durch eine kleine Portion Perchlorsäure am Ende der Veraschung endgültig aufgeschlossen. Es liegt dann eine klare, je nach Salzgehalt auch farbig klare, stark schwefelsaure Lösung vor, in der alle mineralischen Bestandteile des Untersuchungsmaterials gelöst vorliegen.

3. Abtrennung der Störionen

Bei der Wahl eines geeigneten Trennungsverfahrens zur Abtrennung von Störionen ist zu berücksichtigen, welche Ionen in der Ausgangslösung zu erwarten sind und nach welchem Verfahren Arsen und Antimon nachgewiesen werden sollen.

Organische Proben lassen keine Voraussagen über die Art und Menge der in der Lösung zu erwartenden Ionen zu. Auch Ionen, die normalerweise im Leichenmaterial selten anzutreffen sind, können durch Kontamination z.B. am Arbeitsplatz in der Probe vorliegen.

Stören sich Arsen und Antimon gegenseitig bei den ausgewählten Nachweisverfahren, müssen sie vorher voneinander getrennt werden. Von den zahl-

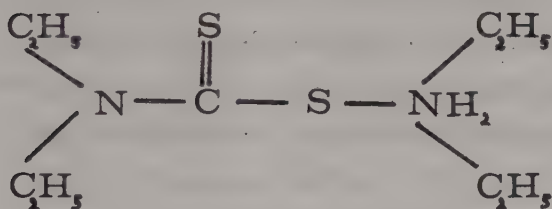
reichen bekannten quantitativen Arsennachweisen sollen hier genannt werden: das Titrationsverfahren (Bestimmung mit Jodat, Bromat), die Probe von Marsh, das Destillationsverfahren (als Arsenrichlorid und Arsenwasserstoff) und die photometrische Bestimmung farbiger Arsenkomplexsalze (FRESENIUS, JANDER).

Antimon kann ebenfalls durch Destillation als Antimontrichlorid und Antimonwasserstoff abgetrennt und bestimmt werden. Eine photometrische Bestimmung als Kaliumjodidantimonat wird beschrieben.

Für diese Arbeit wurden als Nachweismethoden für Arsen die Bestimmung als Arsenmolybdänblau (WYATT) und die Überführung in Arsenwasserstoff mit anschließender photometrischer Bestimmung als Arsen-Silberdiäthylthiocarbaminat (FRIES) erprobt.

Antimon wurde photometrisch als Kaliumjodidantimonat (WYATT) und nach Überführung in Antimonwasserstoff photometrisch als Antimon-Silberdiäthylthiocarbaminat-Komplex (FRIES) nachgewiesen. Bei den Destillationsmethoden (AsH_3 ; SbH_3) erübrigt sich eine vorherige Abtrennung von Störionen, da diese bei der Destillation in der Probelösung verbleiben. Für das Arsenmolybdänblau und das Kaliumjodidantimonat-Nachweisverfahren müssen aber fast alle anderen Metallionen abge-

trennt sein. Arsen und Antimon selbst stören sich bei den jeweiligen Nachweisen nicht. Von WYATT wird ein 3stufiges Trennungsverfahren für den quantitativen Nachweis von Arsen und Antimon beschrieben, an dessen Ende in der Lösung nur noch Arsen und Antimon enthalten sind. Ein organischer Komplexbildner aus der Familie der Carbamate, das disubstituierte Diäthylammomiumdiäthylthiocarbat (DADDTC), besorgt hier die Trennung:



DADDTC

Dieses Carbatderivat bildet wie viele Carbamate in Wasser schwer lösliche, mit Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff aber leicht extrahierbare Komplexe mit As^{3+} und Sb^{3+} . Dabei werden auch andere Metallionen entsprechend ihren Wertigkeitsstufen extrahiert, Arsen und Antimon nur als 3wertige, nicht als 5wertige Ionen. Das DADDTC ist ein sehr säurestabiles Reagens. Die Extraktion von 3wertigem Arsen und Antimon aus 1-10 N schwefelsaurer Lösung ist vollständig. Durch einen der

Extraktion vorgeschalteten Oxydations- bzw. Reduktionsschritt lassen sich die bei den Nachweisen störenden Ionen leicht abtrennen. So wird z.B. das den Antimonnachweis störende Wismut durch Oxydation mit Perhydrol und anschließender Extraktion mit DADDTG abgetrennt, während Arsen und Antimon in der 5wertigen Stufe in der wässrigen Lösung verbleiben. Durch nachfolgende Reduktion mit Thioglycolsäure und erneuter DADDTG-Extraktion werden Arsen und Antimon, jetzt 3wertig, an das Carbamat gebunden und extrahiert. In der wässrigen Lösung verbleibt der Rest der Störionen (Phosphat, Silikat u.a.). Nach Zerstörung der Komplexbindungen können Arsen und Antimon quantitativ bestimmt werden.

4. Nachweisverfahren

Wie bereits im vorigen Abschnitt erwähnt, wurden für den Arsennachweis die Destillationsmethode nach FRIES und die Arsenmolybdänblaumethode nach der Arbeitsvorschrift von WYATT auf ihre Anwendbarkeit geprüft. Für den Antimonnachweis wurde die photometrische Bestimmung als Kaliumjodidantimonat nach WYATT und die Destillationsmethode nach FRIES untersucht.

Da die von FRIES beschriebenen Destillationsmethoden für Arsen und Antimon nach dem gleichen Prinzip arbeiten, können sie hier gemeinsam besprochen werden.

Wirkt Salzsäure auf metallisches Zink ein, so entsteht Zinkchlorid und freier, sogenannter naszierender Wasserstoff. Gibt man in eine Probelösung, die Arsen oder Antimon enthält, metallisches Zink und Salzsäure, entwickelt sich naszierender Wasserstoff, der mit Arsen- und Antimonverbindungen zu Arsen- und Antimonwasserstoff reagiert. Leitet man diese Gase in eine Vorlage, die mit Silberdiäthylthiocarbaminat ($C_5H_{10}AgNS_2$), gelöst in Pyridin, beschickt ist, so bildet sich ein rotgefärbter Komplex, dessen Farbintensität proportional zur Konzentration von Arsen oder Antimon zunimmt und der spektralphotometrisch ausgewertet werden kann.

Diese Methode zeichnet sich durch geringen Arbeits-, Geräte- und Reagentienaufwand aus und das Ergebnis liegt nach kurzer Zeit vor. Allerdings ist sie nur eingeschränkt anwendbar, da sich Arsen und Antimon gegenseitig besonders bei der Antimonbestimmung stören. Bei der Arsenbestimmung nach dieser Methode sollen erst größere Antimonmengen zu Fehlbestimmungen führen. Wegen der Vorteile, die diese Methode für eine Anwendung im

toxikologischen Laboratorium besonders geeignet erscheinen lassen, soll hier untersucht werden, unter welchen Bedingungen sie sich anwenden läßt.

Die photometrische Bestimmung des Antimons als Kaliumjodidantimonat nach WYATT ist ebenfalls eine sehr einfache Methode, die hinsichtlich des Arbeits- und Geräteaufwandes kaum Fragen aufwirft. Störendes Wismut muß durch vorherige Extraktion mit DADDTc abgetrennt werden. Arsen stört bis zu einer Menge von 500 µg/ml nicht.

Gibt man zu einer antimonhaltigen sauren Probelösung Kaliumjodid und ein Reduktionsmittel wie Ascorbinsäure, so entwickelt sich ein gelbgefärbter Jodokomplex, dessen Farbintensität proportional zum Antimongehalt ist. Die Farbe ist konstant bei einer Säurekonzentration zwischen 2,2-3,6 N an Schwefelsäure. Erst bei höheren Säurekonzentrationen wird durch Oxydation zunehmend freies Jod ausgeschieden. Die Farbe entwickelt sich innerhalb 5 min und ist 30 min stabil. Mit dieser Methode können 25-250 µg Antimon exakt und gut reproduzierbar bestimmt werden.

Die von WYATT vorgeschlagene Bestimmungsmethode des Arsens als Arsenmolybdänblau ist eine von vielen Autoren erprobte photometrische Nachweismethode. Als Prinzip liegt ihr zugrunde, daß Arsen in seiner 5wertigen Stufe mit Ammoniummolybdat eine Heteropolysäure bildet, die unter Einwirkung eines Re-

duktionsmittels in einen stabilen blauen Farbkomplex überführt werden kann. Phosphat, Silikat und Germaniat bilden ähnliche Farbkomplexe und müssen daher vorher aus der Lösung entfernt werden.

Schwierigkeiten scheint diese Methode vor allem seitens der Säurekonzentration zu machen, wie die unterschiedlichen Angaben von verschiedenen Autoren erkennen lassen (KOCH). Ist nämlich die Säurekonzentration zu hoch, so findet man zu wenig Arsen, ist sie zu niedrig, so wird auch das Molybdatreagenz selbst reduziert und stört die photometrische Bestimmung.

Unter den verschiedenen Reduktionsmitteln, die erprobt wurden, scheint sich nach WYATT Hydrazinsulfat als das geeignetste erwiesen zu haben; die Farbintensität des Arsenmolybdämbilaukomplexes verändert sich nach seinen Angaben in einem Bereich zwischen 1-10 N schwefelsaurer Lösung nur geringfügig. Der Meßbereich liegt, je nach Wahl der Küvette, zwischen 1-100 μ g As/ml. Der gebildete Komplex ist mindestens 24 Stunden stabil.

C. Arbeitsvorschriften

1. Veraschung nach KOCH und nach STAFFORD, WYATT und KERSHAW

Folgende Reagentien und Geräte werden benötigt:

1. Konzentrierte Schwefelsäure p.a. (Merck)
2. Konzentrierte Salpetersäure p.a. (Merck)
3. Konzentrierte Perchlorsäure p.a. (Merck)
4. Aqua bidestillata
5. 50-100 ml Kjeldahlkolben
6. regelbare elektrische Heizplatten.

Die Proben werden folgendermaßen aufgearbeitet:

In einen etwa 50-100 ml fassenden Kjeldahlkolben werden 5 ml Vollblut, 5 ml konzentrierte Schwefelsäure und zu Beginn 5 ml konzentrierte Salpetersäure gegeben und die so vorbereiteten Proben sodann auf einer elektrischen, regelbaren Heizplatte vorsichtig bis zum Rauchen der Salpetersäure erhitzt. Färbt sich die Lösung dunkel, so gibt man nach kurzem Kühlen erneut 1-2 ml konzentrierte Salpetersäure hinzu und erhitzt, bis die Lösung wieder dunkel wird. Diese Zugabe von Salpetersäure wird solange wiederholt, bis die Lösung klar und fast farblos bleibt.

Werden noch unveraschte Reste in der Lösung vermutet, so gibt man zweimal 0,5 ml Perchlorsäure

in die Lösung und erhitzt sehr vorsichtig bis zum Rauchen der Perchlorsäure. Entwickeln sich schließlich nach längerem Erhitzen dicke, weiße Schwefelsäurenebel und bleibt die Lösung jetzt klar, so ist die Veraschung beendet.

Perchlor- und Salpetersäurekondensate an den Gefäßwänden werden mit 5 ml bidestilliertem Wasser abgespült und die Proben bis zum Auftreten von Schwefelsäurenebeln aufgeköcht. Das Abtreiben der nitrosen Gase wird noch zweimal wiederholt, bis am Ende der Veraschung ungefähr 5 ml einer klaren, stark schwefelsauren, in Anwesenheit von Eisensalzen gelben Lösung vorliegen. Dieser Säureaufschluß wird nach den beschriebenen Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Arsen und Antimon weiterverarbeitet.

2. Arsennachweis nach FRIES

Folgende Reagentien und Geräte werden benötigt:

1. Silberdiäthylthiocarbaminat 0,5%ig in Pyridin gelöst und in dunkler Flasche aufbewahrt (Merck).
2. 0,33 g Zinn(II)-Chlorid p.a. werden in 100 ml Salzsäure mindestens 32%ig p.a. gelöst (Merck).
3. Kaliumjodid neutral p.a. 15%ig in Wasser gelöst und in dunkler Flasche aufbewahrt (Merck).

4. Kupfer(II)-sulfat p.a. 2%ig in Wasser gelöst (Merck).
5. Zinkgranalien p.a. für forensische Zwecke (Merck).
6. Bleiacetatwatte: Verbandwatte wird mit 10%iger Bleiacetatlösung getränkt, abgepreßt und im Vakuum getrocknet.
7. Arsenwasserstoffgenerator.
8. 10 mm-Küvetten aus optischem Glas.
9. Spektralphotometer.

Die Arbeitsvorschrift lautet:

Die Probelösung wird in einen Arsenwasserstoffgenerator gebracht, mit bidestilliertem Wasser auf etwa 40 ml verdünnt, 10 ml Zinn(II)-chloridhaltige Salzsäure sowie 5 ml Kaliumjodidlösung werden zugegeben und 15 min stehengelassen. Danach werden 1 ml Kupfersulfatlösung und 8 g Zinkgranalien, arsenfrei für forensische Zwecke, zugesetzt, die Apparatur sofort verschlossen und das Einleitungsrohr schnell in die Reagenzvorlage, die mit 3 ml Reagenzlösung beschickt ist, getaucht.

Der jetzt freiwerdende naszierende Wasserstoff verbindet sich mit dem in der Vorlage enthaltenen Arsen zu flüchtigem Arsenwasserstoff und wird in die Reagenzlösung eingeleitet. Nach 1 Stunde wird die Reaktion abgebrochen, indem das Einleitungsrohr aus der Reagenzlösung entfernt wird. Die Extinktion

des entstandenen roten Farbkomplexes wird sodann bei 538 nm in 10 mm-Küvetten gegen die Reagenzlösung gemessen.

Der die Bestimmung störende Schwefelwasserstoff wird durch die in den Überleitungsweg eingebrachte Bleiacetatwatte zurückgehalten. Kleine Mengen Antimon stören die Bestimmung nicht, wenn die Zinn(II)-Chlorid-Menge bei der Reaktion erhöht wird.

3. Antimonnachweis nach FRIES

Folgende Reagentien und Geräte werden benötigt:

1. Silberdiäthylthiocarbamat (Merck) 0,5%ig in Pyridin gelöst und in dunkler Flasche aufbewahrt.
2. Salzsäure p.a. mindestens 32%ig (Merck).
3. Cadmiumsulfatlösung 1%ig in Wasser gelöst (Merck).
4. Zink gekörnt, arsenfrei für forensische Zwecke (Merck).
5. Bleiacetatwatte: Verbandwatte wird mit wässriger Bleiacetatlösung (10%ig) getränkt, abgepreßt und im Vakuum getrocknet.
6. Arsenwasserstoffgenerator.
7. 10 mm-Küvetten aus optischem Glas.
8. Spektralphotometer.

Die Arbeitsvorschrift lautet:

Die Probelösung wird in einem Arsenwasserstoffgenerator auf etwa 40 ml verdünnt und 10 ml Salzsäure sowie 0,5 ml Cadmiumsulfatlösung zugegeben. Danach werden noch 8 g Zinkgranalien zugegeben, die Apparatur wird sofort verschlossen und das Einleitungsrohr in die Reagenzvorlage, die mit 3 ml Reagenzlösung beschickt ist, getaucht. Nach 1 Stunde wird die Reaktion abgebrochen und die Extinktion bei 507 nm in 10 mm-Küvetten gegen die Reagenzlösung (1) gemessen. Störend wirken lediglich Arsen und große Mengen an Kupfer. Schwefelwasserstoff wird durch die in die Überleitung eingebrachte Bleiacetatwatte abgefangen.

4. Antimon- und Arsennachweis nach WYATT

Folgende Reagentien werden benötigt:

1. DADDTc p.a. 1%ig in Chloroform immer frisch hergestellt (Merck).
2. Chloroform p.a. (Merck).
3. Konzentriertes Perhydrol p.a. (Merck).
4. Bromwasser gesättigt.
5. Thioglycolsäure p.a. 10%ig in Wasser (Merck).
6. Kaliumjodid-Ascorbinsäurelösung: 15%ig an Kaliumjodid, 2,5%ig an Ascorbinsäure in dunkler Flasche aufbewahrt.

7. 1 N Schwefelsäure.

8. Konzentrierte Salpetersäure (Merck).

a) Extraktion des Wismut

Die nach der Veraschung erhaltene Lösung wird unter mehrmaligem Spülen in einen 100 ml fassenden Schütteltrichter überführt und auf 40 ml Gesamtvolumen aufgefüllt. Mit 1 ml 30%igem Perhydrol werden die in der Probelösung enthaltenen 3wertigen Arsen- und Antimonionen in die 5wertige Stufe überführt. Bei der anschließenden Extraktion mit 10 ml DADDTC (1%ig in Chloroform) verbleiben Arsen und Antimon, die nur als 3wertige Ionen extrahiert werden können, in der wässrigen Phase, während Wismut in die organische übergeht. Zur Abtrennung von Wismut wird die DADDTC-Extraktion so oft wiederholt, bis die organische Phase farblos bleibt.

Nach der letzten Extraktion wird mit 5 ml Chloroform für 5 Sekunden geschüttelt, um letzte Reste des DADDTC aus der wässrigen Phase zu eluieren. Mit den organischen Phasen, die verworfen werden, wurde das Wismut aus der Probelösung entfernt.

Die wässrige Phase, in der nun Arsen und Antimon vorliegen, wird in Quarzkolben abgelassen, 1 ml konzentriertes Perhydrol zugegeben und 15 min gekocht. Nach Abkühlen der Lösung gibt man 1 ml ge-

sättigtes Bromwasser dazu, das die Lösung rötlich-braun färbt. Ist noch unverbrauchtes Perhydrol vorhanden, so verschwindet die Farbe sofort wieder durch Reduktion des Broms zu Bromid. In diesem Fall wird die Probe weitergekocht und nach einiger Zeit noch einmal 1 ml Bromwasser zugegeben. Bleibt die rotbraune Farbe bestehen, so kocht man so lange weiter, bis das überschüssige Brom völlig vertrieben ist. In die noch heiße Lösung werden dann als Reduktionsmittel 2 ml 30%ige Thioglycol-säure und 1 ml 15%ige Kaliumjodid-Ascorbinsäure-lösung gegeben und gekühlt. Nach 15 min gibt man nochmals 1 ml Kaliumjodid-Ascorbinsäurelösung zu und überführt die Lösung unter Nachwaschen mit bidestilliertem Wasser in einen 100 ml Schüttel-trichter. Arsen und Antimon liegen jetzt wieder in der 3wertigen Stufe vor und können in der nachfolgenden Extraktion von den übrigen Ionen abgetrennt werden.

b) Extraktion des Antimons und Arsens

In die Probelösung werden 10 ml Carbamatlösung gegeben und 40 Sekunden kräftig geschüttelt. Nach Trennung der Phasen wird die schwerere organische in einen Erlenmeyerkolben abgelassen und dreimal mit 2 ml Chloroform ohne zu schütteln nachgewaschen.

Alle organischen Extrakte werden vereinigt und gesammelt.

Die wässrige Phase wird ein zweites Mal mit 10 ml DADDTC extrahiert und zweimal mit 2 ml Chloroform nachgewaschen. Zum Abschluß wird für 5 Sekunden mit 5 ml Chloroform ausgeschüttelt und auch dieser organische Extrakt zu den übrigen gegeben. Die wässrige Phase kann verworfen werden, da alles vorhandene Arsen und Antimon abgetrennt wurde.

c) Extraktion von Phosphat und Weiterverarbeitung

Da Phosphationen auch in Spuren die Bestimmung des Arsens als Arsenmolybdänblau stören (ebenfalls Blaufärbung), muß das vorhandene Phosphat abgetrennt werden. Dazu werden in die arsen- und antimonhaltige organische Lösung 10 ml einer 1 N Schwefelsäure pipettiert und für 5 Sekunden geschüttelt. Vorhandenes Phosphat geht dabei in die Schwefelsäure über. Nach Trennung der Phasen wird die organische Lösung in einen Erlenmeyerkolben abgelassen, dann wird nochmals mit 2 ml Chloroform nachgewaschen, um alle organischen Reste aus der Schwefelsäure herauszulösen und dem Extrakt wieder zuzuführen.

Nach Zugabe von 5 ml bidestilliertem Wasser wird der Extrakt solange in einem Wasserbad erhitzt, bis

alles Chloroform verdampft ist. Danach werden 8 ml einer 10 N Schwefelsäure und 1 ml konzentrierte Salpetersäure dazugegeben und die Lösung wird auf der elektrischen Heizplatte vorsichtig bis zum Kochen erhitzt. Hierbei wird der DADDTC-Metallkomplex oxydativ zerstört und Arsen und Antimon in Freiheit gesetzt. Das Reaktionsgemisch soll am Ende völlig klar und farblos sein.

Letzte Reste an Salpetersäure werden durch Erhitzen der Lösung bis zum Rauchen der Schwefelsäure und anschließendem 3maligem Aufkochen mit je 5 ml bidestilliertem Wasser ausgetrieben. Es liegen dann etwa 5 ml einer schwefelsauren Lösung vor, in denen alles Arsen und Antimon enthalten ist. Für den nachfolgenden Arsen- bzw. Antimonnachweis wird diese Lösung unter mehrmaligem Nachspülen mit bidestilliertem Wasser vollständig in ein 25 ml-Meßkölbchen überführt und bei 20°C bis zur Eichmarke aufgefüllt (Lösung A).

d) Antimonbestimmung

An Reagentien und Geräten werden benötigt:

1. Kaliumjodid-Ascorbinsäure 15%ig an Kaliumjodid, 2,5%ig an Ascorbinsäure; die Lösung in dunkler Flasche aufbewahrt.
2. 10 N Schwefelsäure.

3. Bidestilliertes Wasser.

4. Antimonstandardlösung (WYATT):

0,1 g feingepulvertes metallisches Antimon p.a. (Merck) werden in 27 ml konzentrierter heißer Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wird gekühlt, sodann unter mehrmaligem Nachspülen mit Wasser in einen 100 ml-Meßkolben überführt. Bei 20°C wird mit bidestilliertem Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt. Mit einer Meßpipette werden 10 ml dieser Lösung entnommen, in einen zweiten 100 ml-Meßkolben gegeben und mit 10 N Schwefelsäure bis zur Eichmarke aufgefüllt. 1 ml dieser Lösung enthält dann 100 µg Antimon. Durch entsprechendes Weiterverdünnen mit 10 N Schwefelsäure werden Standardlösungen mit 25 und 50 µg Antimon/ml hergestellt.

5. 20 mm-Küvetten aus optischem Glas.

6. Spektralphotometer.

Genau 5 ml der Lösung A werden in ein 25 ml-Meßkölbchen pipettiert, dann 7 ml einer 10 N Schwefelsäure und 10 ml Kaliumjodid-Ascorbinsäurelösung zugefügt und bei 20°C mit bidestilliertem Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt. Bei Anwesenheit von Antimon entwickelt sich eine gelbe, klare Lösung, deren Farbe nach 5 min voll entwickelt und für mindestens 30 min konstant ist.

Die Extinktion wird mit einem Spektralphotometer bei 425 nm mit 20 mm-Küvetten aus optischem Glas gemessen. Als Blindwert dient ein Gemisch aus 7 ml 10 N Schwefelsäure und 10 ml Kaliumjodid-Ascorbinsäurelösung, mit bidestilliertem Wasser auf 25 ml aufgefüllt. Nach KOCH stören bis zu 500 µg As(III)/ml die Bestimmung nicht. Störendes Wismut wurde bereits vorher abgetrennt. Wichtig für die Farbentwicklung ist die Säurekonzentration, die 2,2-3,6 N an Schwefelsäure betragen soll. Mengen von 25-500 µg Antimon können nach dieser Vorschrift bestimmt werden.

e) Arsenbestimmung

Folgende Reagentien und Geräte werden benötigt:

1. Ammoniummolybdat p.a. 7%ig in Wasser gelöst (Riedel-De Haen).
2. 10 N Schwefelsäure.
3. 4 N Perchlorsäure.
4. Hydrazinsulfat p.a. 0,03%ig in Wasser gelöst (Merck).
5. Molybdatreagenzlösung, hergestellt nach der Vorschrift von WYATT:

250 ml einer 10 N Schwefelsäure werden mit 250 ml einer 7%igen Ammoniummolybdatlösung gemischt und in einen 1000 ml-Meßkolben überführt. Dann werden 250 ml einer 4 N Perchlorsäure dazugegeben und die Lösung wird mit bidestilliertem Wasser bei 20°C auf 1000 ml aufgefüllt.

6. Standardlösungen, hergestellt nach der Vorschrift von WYATT:

Genau 0,132 g di-Arsentrioxid (doppelt sublimierte Ursubstanz, Merck) entsprechend 0,1 g reinem Arsen, werden in einem 100 ml-Meßkolben in 5 ml 1 N Natronlauge gelöst, dann mit 50 ml bidestilliertem Wasser verdünnt und mit 1 ml einer 10 N Schwefelsäure leicht angesäuert. Schließlich wird mit Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt. Mit einer Pipette werden 10 ml dieser Lösung in einen zweiten 100 ml-Meßkolben gegeben, 1 ml einer 10 N Schwefelsäure zugefügt und mit bidestilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt. 1 ml dieser Lösung enthält 100 µg Arsen. Durch entsprechendes Weiterverdünnen werden Eichlösungen mit 2,4,6,8,10,20,40,60,80 µg Arsen/ml hergestellt.

7. 40 mm-Küvetten aus optischem Glas.

8. 10 mm-Küvette aus optischem Glas.

9. Spektralphotometer.

5 ml der Lösung A werden mit einer Pipette in einen 50 ml-Kolben gegeben, sodann 2 ml einer vorher angesetzten Ammoniummolybdatlösung zugefügt und auf der Heizplatte erhitzt, bis Säurenebel auftreten. Die Lösung wird dann gekühlt. Ein zweites Mal wird vorsichtig bis zum starken Rauchen erhitzt, dann ein Kaltfinger-Kondensor, der mit Wasser gefüllt ist, in das Gefäß gesenkt, ohne in die Lösung zu tauchen. Es wird weiter erhitzt, bis nach etwa 10 min das Wasser im Kaltfinger zu kochen beginnt, dann läßt man den Kolbeninhalt erkalten.

In die Lösung werden unter ständigem Spülen der Gefäßwandung 15 ml bidestilliertes Wasser gegeben, dann wird kurz aufgekocht. Nach erneutem Abkühlen wird die Lösung unter mehrfachem Nachspülen mit bidestilliertem Wasser vollständig in ein 25 ml-Meßkölbchen überführt und bei 20°C bis zur Eichmarke aufgefüllt.

Nach Umgießen der Lösung in einen größeren, etwa 50 ml fassenden Erlenmeyerkolben gibt man mit einer Pipette 5 ml einer 0,03%igen Hydrazinsulfatlösung in die Mitte der Lösung und vermischt unter leichtem Schwenken des Kolbens. Dann wird das Gefäß mit einem Stopfen locker verschlossen und für 15 min in einem siedenden Wasserbad erhitzt. Die Lösung hat sich dann dem Arsengehalt

entsprechend blau gefärbt und kann nach Abkühlen auf 20°C photometriert werden. Das Extinktionsmaximum des Arsenmolybdänblaukomplexes liegt bei 840 nm.

Als Blindwert dient ein Chemikalienblindwert, bestehend aus 2 ml Molybdatreagenz und 1,5 ml 10 N Schwefelsäure, der wie die Probelösung aufbereitet wird.

Für Arsenmengen von 1-10 µg wird mit einer 40 mm-Küvette aus optischem Glas gemessen, für Mengen von 20-100 µg Arsen wird eine 10 mm-Küvette verwendet.

D. Eigene Versuche

1. Veraschung von Vollblut

Der nasse Aufschluß der organischen Proben nach der Arbeitsvorschrift gelang ohne Schwierigkeiten. Als Ausgangsmaterial diente Vollblut aus einer Blutkonserve, dem definierte Mengen Arsen und Antimon zugesetzt waren. Zur Kontrolle wurden immer Doppelbestimmungen und ein Säureblindwert parallel aufgearbeitet.

Der Aufschluß geschah in Quarz kjeldahlkolben von etwa 100 ml Fassungsvermögen. Als Heizquelle wurden elektrische, mit Stufenschaltern versehene Heizplatten verwendet, auf die zur besseren Wärmeübertragung auf die runden Kolbenböden Siluminaufsätze mit planem Boden und konkaver Oberseite gesetzt wurden.

Bei einer Vorlage von 5 ml Vollblut wurden für jeden Aufschluß nicht mehr als 15 ml Salpetersäure und 5 ml Schwefelsäure verbraucht. Auf die Verwendung von Perchlorsäure konnte verzichtet werden, da sich das Blut auch ohne sie sehr gut veraschen ließ.

Zum Abtreiben der überschüssigen Salpetersäure wurde gegen Ende der Veraschung mit Hilfe eines Kompressors ein mäßiger Luftstrom in den Kolben-

hals geblasen. So ließen sich Verluste an Schwefelsäure am besten vermeiden. Das Abblasen wurde mehrmals unterbrochen, um das Auftreten der braunen Stickoxide beobachten zu können. Erst wenn diese nicht mehr auftreten, ist das Reaktionsgemisch frei von überschüssiger Salpetersäure. Der Zeitaufwand für die Veraschung von der Einwaage bis zum letzten Aufkochen mit bidestilliertem Wasser betrug durchschnittlich 4 Stunden.

2. Erstellung der Eichgeraden

a) Arsenbestimmung nach FRIES

Auf eine ausführliche Versuchsbeschreibung kann verzichtet werden, da die in der Arbeitsvorschrift beschriebenen Schritte ohne Schwierigkeiten nachvollzogen werden konnten.

Um Verluste durch entweichenden Arsenwasserstoff zu vermeiden, wurde ein etwas veränderter Arsenwasserstoffgenerator verwendet (Abb. 1):

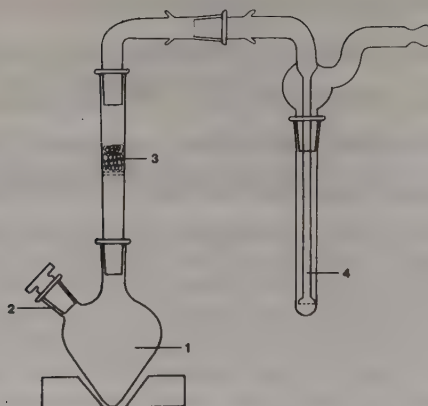


Abb. 1. Arsenwasserstoffgenerator

- (1) Reaktionsgefäß, (2) seitlicher Einfüllstutzen,
(3) Bleiacetatwatte, (4) Einleitungsrohr

Das Gefäß für die Probelösung weist eine zweite, seitlich angebrachte, durch einen Schliffstopfen verschließbare Öffnung auf, durch die, wie beschrieben, die Reagentien eingebracht werden. Vor Versuchsbeginn ist die Apparatur bereits dicht installiert, das Einleitungsrohr in die Reagenzlösung getaucht, und die zu untersuchende Lösung kann schnell durch den seitlichen Einfüllstutzen eingebracht werden.

In dunklen Flaschen aufbewahrt, war die Kaliumjodidlösung und die Silberdiäthylthiocarbamatlösung wochenlang haltbar. Die Extinktion wurde an einem Beckman-Photometer bei 538 nm in 10 mm-Küvetten

gemessen. Als Blindwert diente die reine Silberdiäthylthiocarbamatlösung.

Die Erstellung der Eichkurve mit reiner Arsenstandardlösung ergab die in Tabelle I ausgewiesenen gut reproduzierbaren Werte.

Tab. I: Messung der Extinktion verschiedener Arsenstandardlösungen steigenden Arsengehaltes

<u>Arsen in μg</u>	<u>Extinktion E</u>
2	0,14
4	0,28
6	0,42
8	0,56
10	0,70

In ein Koordinatensystem eingetragen, ließen sich die Meßpunkte zu einer Geraden verbinden.

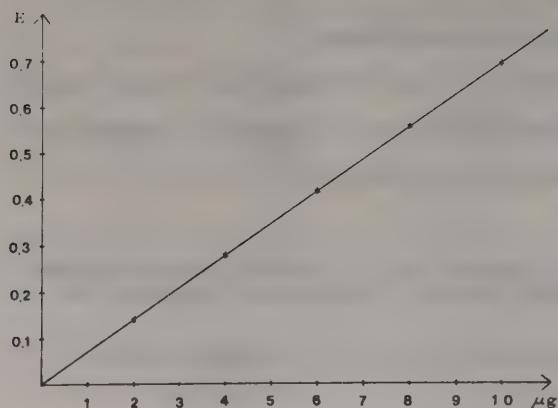


Abb. 2. Eichkurve für die Arsenbestimmung mit Silberdiäthylthiocarbamatlösung

Es wurde außerdem ermittelt, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von Antimon in der Probelösung die Extinktion bis zu einem Verhältnis Arsen zu Antimon von 1 zu 5 unverändert blieb. Größere Mengen Antimon in der Probelösung ergaben zu hohe Arsenwerte.

b) Antimonbestimmung nach FRIES

Auch diese Bestimmungsmethode machte in der Nacharbeitung keine Schwierigkeiten. Es wurde ebenfalls der etwas veränderte Arsenwasserstoffgenerator (Abb.1) bei den Versuchen verwendet.

Während die Bestimmung reiner Antimonstandardlösungen gut reproduzierbare Werte ergab, konnte dies, wie auch schon von FRIES vorhergesagt, mit arsen- und antimonhaltigen Mischlösungen nicht erreicht werden. Die gefundenen Werte waren stets zu niedrig und standen in keinem festen Verhältnis zu den zugesetzten Arsenmengen.

c) Antimonbestimmung nach WYATT

Bei der Nacharbeitung dieser Arbeitsvorschrift traten keine Schwierigkeiten auf. Die Erstellung der Eichgeraden mit Standardlösungen ergab folgende gut reproduzierbare Werte:

Tab. II: Messung der Extinktion verschiedener Antimonstandardlösungen mit Kaliumjodid

<u>Antimon μg</u>	<u>Extinktion E</u>
25	0,075
50	0,150
100	0,300
150	0,450
200	0,600
250	0,750

Die Extinktion wurde mit 20 mm-Küvetten an einem Beckman-Photometer bei 425 nm gemessen. In ein Koordinatensystem eingetragen, ergaben die Meßpunkte, wie in Abb. 3 gezeigt, eine Eichgerade.

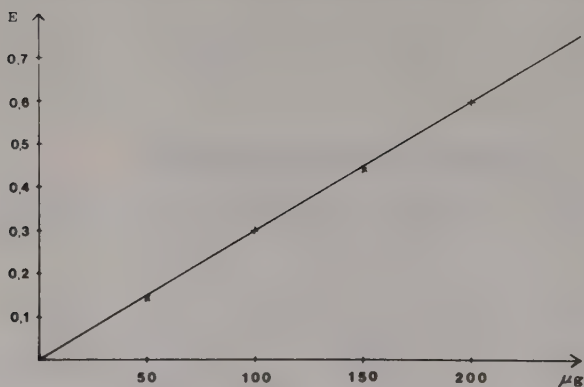


Abb. 3. Eichgerade zur Antimonbestimmung mit Kaliumjodid

Das für die Herstellung der Standardlösung verwendete feingepulverte metallische Antimon löste sich nur nach längerem Erhitzen in konzentrierter Schwefelsäure. Die Verdünnungsschritte für die verschiedenen Standardlösungen wurden mit 10 N Schwefelsäure, nicht mit Wasser ausgeführt, da nur in stark sauren Lösungen die Bildung schwer löslicher Antimonverbindungen und

damit unbemerkte Verluste bei der Analyse vermieden werden können.

d) Arsenbestimmung nach WYATT

Die Erstellung der Eichkurven mit Arsenstandardlösungen nach der Arbeitsvorschrift von WYATT bereitete erhebliche Schwierigkeiten. Wie schon im Abschnitt Methodik erwähnt, ist die Schwefelsäurekonzentration von entscheidender Bedeutung für die sich am Schluß der Reaktion entwickelnde Farbintensität der Lösung. Bei zu hoher Säurekonzentration findet man zu wenig Arsen, bei zu niedriger Konzentration wird auch das Molybdatreagenz reduziert und gibt eine störende, oftmals nicht mehr meßbare, tiefe Blaufärbung der Proben.

WYATT wollte wohl die Schwierigkeit, die richtige Säurekonzentration einzuhalten, mit seiner sehr genauen Vorschrift umgehen. Trotzdem war es nicht möglich, nach seinen Angaben befriedigende, vor allem aber reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen. Unter Beibehaltung der von WYATT angegebenen Reagenzkonzentrationen wurde eine Vorschrift erarbeitet, mit der es bei gleichem apparativem Aufwand, aber geänderten Reaktionsschritten doch möglich war, im Bereich von 10-100 μ g Arsen in der Probe annähernd vergleichbare Analysenergebnisse zu erhalten.

Für die Säureaufschlüsse wurden Quarzgefäße verwendet. Als Heizquelle diente wiederum die elektrische Heizplatte mit Aufsätzen aus Silumin.

Der von WYATT beschriebene Kaltfinger-Kondensor, der größere Säureverluste verhindern sollte, wurde nach wenigen Versuchen nicht mehr verwendet, da seine Handhabung zu umständlich war. Es erwies sich als praktisch unmöglich, die Temperatur im Quarzkolben so zu regeln, daß das Wasser im Kondensor nach 10 min zu kochen begann. Die besondere Form der Quarz Kjeldahlkolben mit einem etwa 13 cm langen und nur 2 cm weiten Hals machte die Anwendung des Kaltfinger-Kondensors unnötig, da die Säurenebel schon an der kühleren Wand des Kolbenhalses kondensierten und größere Säureverluste somit vermieden werden konnten. Nach vielen Versuchen wurde schließlich folgende Vorschrift erarbeitet, mit der reproduzierbare Ergebnisse erzielt wurden:

5 ml der Lösung A werden zusammen mit 2 ml Molybdatreagenz in einen Quarzkolben gegeben und solange vorsichtig erhitzt, bis sich Säurenebel entwickeln. Die Temperatur wird nun am Stufenregler so vermindert, daß die auftretenden Säurenebel im unteren Teil des Kolbens und Kolbenhalses wieder kondensieren. Diese Temperatur wird für 10 min beibehalten, der Kolben dann von der

Heizplatte entfernt und zur Abkühlung in bereitstehendes Eiswasser eingetaucht. Ist die Lösung abgekühlt, so werden unter Spülen der Kolbenhalsinnenseite vorsichtig 10 ml bidestilliertes Wasser in die Lösung gegeben. Dann wird noch einmal bis zum Kochen erhitzt, anschließend wiederum gekühlt und die Lösung dann vollständig in ein 25 ml-Meßkölbchen überführt. Nach mehrmaligem Nachspülen des Quarzkolbens wird bei 20°C bis zur Eichmarke aufgefüllt.

Die Lösung wird nun aus dem 25 ml-Meßkölbchen in einen 50 ml-Erlenmeyerkolben umgegossen, dann werden 5 ml 0,03%ige Hydrazinsulfatlösung dazugegeben, unter sachtem Schwenken des Kolbens vermischt und 15 min in einem siedenden Wasserbad erhitzt. Anschließend wird die Lösung gekühlt und die Extinktion bei 840 nm im Photometer gegen den Chemikalienblindwert gemessen.

Werden Standardlösungen nach dieser Methode aufgearbeitet, so gibt man zur Einstellung der richtigen Säurekonzentration vor Beginn des Kochvorgangs noch 1,5 ml 10 N Schwefelsäure hinzu. Ein Blindwert, bestehend aus 1,5 ml 10 N Schwefelsäure und 2 ml Molybdatreagenz, wird entsprechend behandelt.

Für Mengen von 20-80 µg konnten folgende mit den von WYATT ermittelten Ergebnissen vergleichbare Werte gefunden werden:

Tab. III: Messung der Extinktion von Arsenstandardlösung steigenden Arsengehaltes nach der Arsenmolybdänblaumethode

Arsen (μg)	Extinktion E
20	0,208
40	0,444
60	0,705
80	0,936

In ein Koordinatensystem eingetragen, ergaben die Meßpunkte folgende Eichgerade:

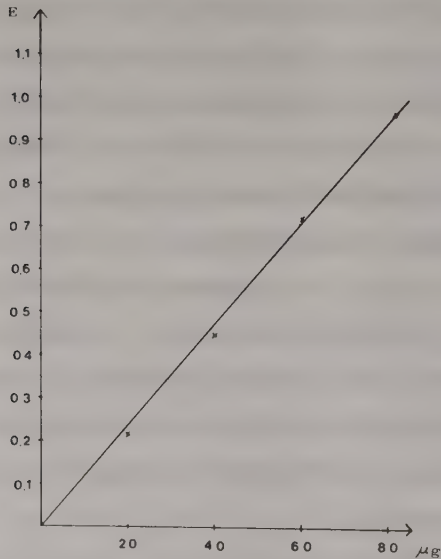


Abb. 4. Eichgerade zur Arsenbestimmung nach der As-Mo-Blau-Methode

Für die Eichkurve wurden jeweils Mehrfachbestimmungen ausgeführt. Die Schwankungsbreite betrug maximal 10% .

Für Mengen von 1-10 μ g wurden wegen der geringen Farbintensität der Probelösung 50 mm-Küvetten zur Messung verwendet. Trotz veränderter Reaktionsschritte konnten in diesem Bereich keine brauchbaren Ergebnisse mit dieser Methode erzielt werden.

Die Schwankungsbreite bei Doppelbestimmungen lag zum Teil über $\pm$ 50% vom Sollwert, so daß eine Bestimmung so kleiner Mengen mit der Arsenmolybdänblaumethode unsinnig erschien.

3. Erfahrungen bei der Beleganalyse

Die Nacharbeitung der von FRIES und von WYATT gegebenen Arbeitsvorschriften mit Standardlösungen ohne Veraschung von Organproben ergab für die Arsenwasserstoffdestillation wie für die Kaliumjodid-antimonkomplex-Methode gut reproduzierbare Ergebnisse, während die Bestimmung des Antimonwasserstoffes nach FRIES bei gleichzeitiger Anwesenheit von Arsen in der Probelösung sich als nicht anwendbar erwies und die Arsenmolybdänblaumethode nur eingeschränkt brauchbar war.

Im folgenden Schritt mußte untersucht werden, ob es bei der Aufarbeitung organischer arsen- und antimonhaltiger Proben zu einer Verfälschung der Analysenergebnisse kommt. Dabei mußte sowohl an eine positive als auch negative Beeinflussung der vorgegebenen Arsen- bzw. Antimonkonzentrationen durch Einschleppen oder Verlust bei der Aufarbeitung der Blutproben gedacht werden.

Zu diesem Zwecke wurden zu Vollblut aus einer Blutkonserve bekannte Mengen Arsen und Antimon aus Standardlösungen zugesetzt und die Analyse nach Vorschrift ausgeführt. Bei Einhaltung der vorher ermittelten Begrenzung der Antimonkonzentration in der Probe konnten für die Arsenbestimmung nach FRIES gute Ergebnisse ermittelt werden. Die Fehlerbreite lag höchstens bei $\pm 5\%$.

Dieses positive Ergebnis ließ außerdem den Schluß zu, daß bei der Veraschung des Vollblutes praktisch keine Arsenverluste auftreten.

Bei den Analysen nach der Vorschrift von WYATT entstanden bei den ersten Proben Verluste an Arsen und Antimon bis zu 75%. In einer Vielzahl von Versuchen, bei denen immer nur ein Parameter verändert wurde, wurden die einzelnen Reaktionssschritte auf mögliche Fehlerquellen überprüft. Dabei konnten folgende Fehlermöglichkeiten aufgedeckt werden:

Von großer Bedeutung für die einzelnen Extraktionen sind die im Blut anzutreffenden hohen Eisen- und Phosphatkonzentrationen, die eine sorgfältige Überwachung der Oxydations- und Reduktionsschritte und eine eventuelle Erhöhung der verwendeten Oxydations- und Reduktionsmittel erforderlich machen. So ist es z.B. bei der Abtrennung von Wismut unbedingt erforderlich, daß die Probelösung vorher vollständig oxydiert wird, da sonst Arsen und Antimon teilweise als 3wertige Ionen vorliegen und dann mitextrahiert werden. Die von WYATT angegebenen 1 ml Perhydrol schienen bei der großen Ionenbelastung durch das Blut zu gering zu sein und mußten auf 2 ml, in zwei Portionen zugesetzt, erhöht werden.

Weiterhin wurde ermittelt, ob der Verzicht auf die Wismutabtrennung zu einer wesentlichen Verfälschung der Antimonbestimmung führen würde. Mit der Anwesenheit von Wismut, das die Antimonbestimmung stören könnte, ist im Blut selten, z.B. bei vorheriger Verabreichung wismuthaltiger Präparate, zu rechnen. Mit dem Verzicht auf die Wismutextraktion könnten nicht nur einige Reaktions- und Überführungsschritte, die die Gefahr der Einschleppung von Fremdionen oder des Verlustes beinhalten, eingespart werden, auch der vorhergehende risikoreiche Oxydationsschritt könnte ver-

mieden werden. Wie die Versuche gezeigt haben, hat der Verzicht auf diese Abtrennung keine Fehlbestimmung für Antimon zur Folge.

Die im Anschluß an die Arsen- und Antimonextraktion vorgenommene Schwefelsäureextraktion zur Beseitigung etwa eingeschleppter Phosphat Spuren stellte sich bei den Bestimmungen für das Arsen als Verlustquelle heraus, während die Antimonbestimmung unbeeinflußt blieb. Die durch diese Extraktion verursachten Verluste betrugen rund 5%. Weitere Versuche haben ergeben, daß die Phosphatextraktion an dieser Stelle überflüssig ist und unterbleiben kann.

Chloroform als Lösungsmittel für DADDTc ist eine organische Substanz, die unter Lichteinwirkung teilweise in das sehr giftige Phosgen und Salzsäure zerfällt. Die Bildung flüchtiger Arsen-trichloride wäre dann nicht auszuschließen. Für die Extraktionen wurde deshalb mit Alkohol stabilisiertes Chloroform verwendet.

Die nach der zweiten Extraktion mit DADDTc nötige Abdestillation des Chloroforms wurde, um Rückdestillation und Phosgen- und Salzsäurebildung zu vermeiden, bei Vermeidung direkten Sonnenlichts in einer offenen Quarzschale unter dem Abzug ausgeführt.

Bei der Zerstörung des DADDTc-Arsen- oder Antimonkomplexes mit Salpetersäure und 10 N Schwe-

felsäure ist zu beachten, daß die Veraschung vorsichtig bei milder Hitze vorgenommen wird und die Salpetersäure am Schluß völlig abgeraucht ist, ohne daß dabei Schwefelsäure verlorengeht. Schwefelsäureverluste würden die Säurekonzentration der Analysenlösung und somit die Farbintensität des Arsenmolybdänblaukomplexes beeinflussen.

Auch nach Vermeidung aller oben beschriebenen Fehlermöglichkeiten ist es nicht gelungen, für die Arsenbestimmung in Vollblut befriedigende Ergebnisse im Routinebetrieb zu erzielen. Die Verluste an Arsen lagen häufig über 10%, die in Mehrfachbestimmungen ermittelten Werte differierten erheblich.

Sehr viel besser waren die Erfahrungen bei den Antimonbestimmungen, wo die Ergebnisse, durch Mehrfachbestimmungen bestätigt, um nicht mehr als $\pm 5\%$ vom Ausgangswert abwichen.

4. Ergebnisse der Beleganalyse

Durch Kombination der Bestimmungsmethoden für Arsen nach FRIES und für Antimon nach WYATT konnten schließlich doch für beide Elemente befriedigende Analysenergebnisse erzielt werden. Nach dem

im Kapitel Anhang nochmals ausführlich dargestellten endgültigen Analysengang wurde eine Beleganalyse zur Ermittlung unbekannter Mengen Arsen und Antimon im Vollblut ausgeführt. Dabei wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Tab. IV: Arsenbestimmung nach FRIES

Arsen (μg)	ermittelt	eingesetzt	Fehler (%)
Probe I	640	650	- 1,53
Probe II	670	650	+ 3,07

Bei einem Einsatz von $650\mu\text{g}$ Arsen in 5 ml Vollblut wurden in der Probe I $640\mu\text{g}$ und in der Probe II $670\mu\text{g}$ Arsen wiedergefunden, was einem prozentualen Fehler von -1,53% in Probe I und +3,07% in Probe II entspricht. Dieses Analyseergebnis bestätigt die Anwendbarkeit der Methode.

Bei der Antimonbestimmung nach WYATT wurden folgende Werte gefunden:

Tab. V: Antimonbestimmung nach WYATT

Antimon (μg)	ermittelt	eingesetzt	Fehler (%)
Probe I	420	400	+ 5
Probe II	400	400	$\pm$ 0

Bei einem Einsatz von $400\text{ }\mu\text{g}$ Antimon in 5 ml Vollblut wurden in Probe I 420 und in Probe II $400\text{ }\mu\text{g}$ Antimon wiedergefunden, was einem Fehler von +5% in Probe I und $\pm 0\%$ in Probe II entspricht. Auch dieses Ergebnis ist eine Bestätigung für die Anwendbarkeit dieser Methode.

E. Zusammenfassung

Bei den Ermittlungen zu einer gewerblichen Arsenwasserstoffvergiftung, an deren Folgen ein Arbeiter verstorben war, bestand nach chemischen Analysen des in dem Betrieb verarbeiteten Zinkrohmaterials der Verdacht einer Mischintoxikation mit Arsen- und Antimonwasserstoff. Da nur der quantitative Nachweis von Arsen und Antimon aus Leichenmaterial diesen Verdacht erhärten oder entkräften konnte, sollte eine Methode gefunden werden, die den quantitativen spurenanalytischen Nachweis von Arsen und Antimon aus organischen Proben ermöglicht.

Es wurden jeweils zwei, in einem toxikologischen Laboratorium anwendbare quantitative Arsen- und Antimon-Bestimmungsmethoden ausgewählt und ihre Methodik und Arbeitsvorschrift beschrieben. In eigenen Versuchen wurde dann ihre Anwendbarkeit geprüft.

Die Antimonwasserstoffdestillation nach FRIES erwies sich als ungeeignet, da sie bei Anwesenheit von Arsen im Untersuchungsmaterial keine verwertbaren Ergebnisse erbrachte. Ebenso mußte die Arsenmolybdänblaumethode nach WYATT zur Arsenbestimmung verlassen werden. Es gelang zwar, mit Arsenstandardlösungen eine Eichkurve für Arsenmengen

von 20-80 μ g zu erstellen. Bei der Aufarbeitung des organischen Untersuchungsmaterials traten aber erhebliche Schwierigkeiten auf. Die Arbeitsvorschrift von WYATT mußte abgeändert und reduziert werden, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. So konnte nachgewiesen werden, daß sowohl die Wismut- als auch die Phosphatextraktion zu großen Verlusten an Arsen führte, das Weglassen dieser Extraktionsgänge die Ergebnisse für Arsen und Antimon aber nicht verschlechterte. Trotz dieser in langen Versuchsreihen ermittelten Änderungen der Arbeitsvorschrift traten so große Schwankungen in den Ergebnissen auf, daß die Arsenmolybdänblaumethode als zu unsicher und empfindlich aufgegeben werden mußte.

Als eine wesentlich einfachere und sichere Methode erwies sich die Antimonbestimmung nach WYATT. Nachdem mit Standardlösungen eine Eichkurve für Antimonmengen von 50-200 μ g erstellt worden war, wurden antimonhaltige Blutproben nach der veränderten Arbeitsvorschrift aufgearbeitet. Die so wiedergefundenen Antimonmengen wichen um max. $\pm 5\%$ von der eingesetzten Menge ab.

Auch die Arsenwasserstoff-Destillationsmethode nach FRIES konnte erfolgreich angewendet werden. Eine Eichkurve für Arsenmengen von 1-10 μ g wurde erstellt, sodann wurden arsen- und antimonhaltige Proben nach der Vorschrift von FRIES auf-

gearbeitet. Dabei wurde ermittelt, daß die Antimonmenge im Untersuchungsmaterial das 5fache der Arsenmenge nicht überschreiten durfte, um genaue Ergebnisse zu erzielen.

Durch Kombination der Antimonbestimmung nach WYATT mit der Arsenbestimmung nach FRIES gelang es, eine Arbeitsvorschrift zu erstellen, die es ermöglicht, Arsen und Antimon quantitativ und in Mikrogrammengen aus organischem Untersuchungsmaterial zu bestimmen. Diese Arbeitsvorschrift ist im Anhang zusammenhängend dargestellt.

Eine abschließende Beleganalyse, bei der unbekannte Mengen Arsen und Antimon aus Vollblut ermittelt werden sollten, bestätigte die Brauchbarkeit dieser Vorschrift. Die wiedergefundenen Arsen- und Antimonmengen wichen um max. $\pm 5\%$ von der eingesetzten Menge ab.

F. Literatur

Fresenius, W., G. Jander: Handbuch der analytischen Chemie, 3. Teil, Quantitative Bestimmungen- und Trennungsmethoden. Band Va: Elemente der Fünften Hauptgruppe, Heidelberg usw. (Springer) 1951

Fries, J.: Spurenanalyse - Erprobte photometrische Methoden, Darmstadt (Merck AG)

Koch, O. und G. Koch-Dedic: Handbuch der Spurenanalyse, Heidelberg usw. (Springer) 1964

Lewin, L.: Gifte und Vergiftungen, Fünfte unveränderte Ausgabe des Lehrbuchs der Toxikologie, Ulm (Haug) 1962

Stafford, N., P. Wyatt and F. Kershaw: A Scheme of the Photometric Determination of Minute Amounts of Arsenic, Copper, Lead, Zinc and Iron (with Certain other Metals) in Organic Compounds, e.g. Medicinals. Analyst 70, 232, 1945

Teleky, L.: Gewerbliche Vergiftungen, Heidelberg usw. (Springer) 1955

Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie: Antimon und Antimonverbindungen bis Brot und andere Backwaren, 4. Auflage, Weinheim (Verlag Chemie) 1974, Band 8

Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie: Nitro Nitrosofarbstoffe bis Pikrinsäure, 3. Auflage, München (Urban und Schwarzenberg) 1962, Band 13

Wyatt, P.: Diethylammoniumdiethyldithiocarbamate for the Separation and Determination of Small Amounts of Metals. Analyst 80, 368, 1955

G. Anhang: Endgültige Analysenvorschrift

I. Veraschung

Folgende Reagentien werden benötigt:

1. Konzentrierte Schwefelsäure p.a. (Merck)
2. Konzentrierte Salpetersäure p.a. (Merck)
3. Bidestilliertes Wasser.

In einen etwa 50-100 ml fassenden Quarz-Kjeldahlkolben werden 5 ml Vollblut, 5 ml konzentrierte Schwefelsäure und 5 ml konzentrierte Salpetersäure gegeben. Die so vorbereitete Probe wird auf einer regelbaren Heizplatte vorsichtig bis zum Auftreten von Salpetersäuredämpfen erhitzt. Färbt sich die Lösung dunkel, so gibt man nach kurzem Abkühlen erneut 1-2 ml konzentrierte Salpetersäure hinzu und erhitzt, bis die Lösung wieder dunkel wird.

Diese Zugabe kleiner Portionen Salpetersäure wird solange wiederholt, bis das Reaktionsgemisch klar und fast farblos bleibt. An den Gefäßwänden haftende Salpetersäurekondensate werden mit 5 ml bidestilliertem Wasser rückgespült und die Proben bis zum Auftreten von Schwefelsäurenebeln erhitzt. Um sicher zu sein, daß sämtliche nitrosen Gase aus der Probe ausgetrieben sind, wird das Aufkochen nach Wasserzugabe noch zweimal wiederholt, bis zum Schluß ungefähr 5 ml einer

klaren, stark schwefelsauren, in Anwesenheit von Eisensalzen gelben Lösung vorliegen.

Diese Probelösung wird unter mehrfachem Nachspülen mit bidestilliertem Wasser vollständig in einen 50 ml fassenden Meßkolben überführt und bei 20°C bis zur Marke aufgefüllt. Diese Lösung wird im folgenden als Lösung I bezeichnet.

Mit einer Vollpipette werden 25 ml der Lösung I in den gereinigten Quarzkolben zurückpipettiert. Die im Meßkolben verbliebenen 25 ml Lösung I werden für die Arsenbestimmung nach FRIES (IIa) weiter verarbeitet, während die in den Quarzkolben gegebenen 25 ml der Lösung I für die Antimonbestimmung nach WYATT (IIb) benötigt werden.

II a. Arsennachweis nach FRIES

Es werden folgende Reagentien und Geräte benötigt:

1. Silberdiäthylthiocarbaminat 0,5%ig in Pyridin gelöst und in dunkler Flasche aufbewahrt (Merck).
2. 0,33 g Zinn(II)-Chlorid p.a. werden in 100 ml Salzsäure mindesten 32%ig p.a. gelöst (Merck).
3. Kaliumjodid neutral p.a. 15%ig in Wasser gelöst und in dunkler Flasche aufbewahrt (Merck).

4. Kupfer(II)-sulfat p.a. 2%ig in Wasser gelöst (Merck).
5. Zinkgranalien p.a. arsenfrei für forensische Zwecke (Merck).
6. Bleiacetatwatte: Verbandwatte wird mit 10%iger Bleiacetatlösung getränkt, abgepreßt und im Vakuum getrocknet.
7. Arsenwasserstoffgenerator.
8. 10 mm-Küvetten aus optischem Glas.
9. Spektralphotometer.

Der, wie beschrieben, modifizierte Arsenwasserstoffgenerator ist bereits fertig installiert, d.h. in den Überleitungsweg ist die Bleiacetatwatte eingebracht, das Einleitungsrohr ist in die Silberdiäthylthiocarbaminatlösung (3 ml) getaucht und das ganze System durch kleinste Mengen Silikonöl an den Schliffen abgedichtet.

Durch den seitlichen Einfüllstutzen wird 1 ml der Lösung I in das Reaktionsgefäß eingebracht, mit bidestilliertem Wasser auf etwa 40 ml verdünnt, dann 10 ml Zinn(II)-chloridhaltige Salzsäure sowie 5 ml Kaliumjodidlösung zugegeben und 15 min stehen gelassen. Danach werden 1 ml Kupfersulfatlösung und 8 g Zinkgranalien zugesetzt und die Apparatur wird dicht verschlossen. Der freiwerdende naszierende Wasserstoff reduziert das in der Probe enthaltene Arsen zu flüchtigem Arsenwasserstoff, der

dann in der Vorlage mit der Silberdiäthylthiocarbaminatlösung reagiert. Nach 1 Stunde wird die Reaktion abgebrochen, indem das Einleitungsrohr aus der Reagenzlösung entfernt wird. Die Extinktion des entstandenen roten Farbkomplexes wird sodann bei 538 nm in 10 mm-Glasküvetten gegen die Silberdiäthylthiocarbaminatlösung gemessen.

Anhand der Eichkurve wird die in 1 ml der Lösung I enthaltene Arsenmenge ermittelt. Zur Berechnung der gesamten in 5 ml Vollblut enthaltenen Arsenmenge muß dieses Ergebnis wegen der inzwischen eingetretenen Verdünnung mit dem Faktor 50 multipliziert werden.

II b. Antimonbestimmung nach WYATT

Vorbereitung zur Extraktion

An Reagentien werden gebraucht:

1. Thioglycolsäure p.a. 10%ig in Wasser (Merck).
2. Kaliumjodid-Ascorbinsäurelösung: 15%ig an Kaliumjodid, 2,5%ig an Ascorbinsäure; in dunkler Flasche aufbewahrt.
3. Bidestilliertes Wasser.

Die in den Quarzkolben zurückpipettierten 25 ml der Lösung I werden vorsichtig erhitzt und in die heiße Lösung zur Reduktion 2 ml 10%ige Thioglycolsäure und 1 ml der 15%igen Kaliumjodid-Ascorbinsäurelösung gegeben und wieder abkühlen lassen. Nach 15 min wird nochmals 1 ml Kaliumjodid-Ascorbinsäurelösung zugefügt und die Lösung dann unter Nachwaschen mit bidestilliertem Wasser vollständig in einen 100 ml fassenden Schütteltrichter überführt. Antimon und Arsen liegen jetzt in der 3wertigen Stufe vor und werden bei dem nachfolgenden Extraktionsgang von den übrigen Ionen abgetrennt.

Extraktion von Antimon und Arsen

Folgende Reagentien werden benötigt:

1. DADDTC p.a. 1%ig in Chloroform (Merck).
2. Chloroform p.a. (Merck).
3. Bidestilliertes Wasser.

Die Probelösung wird mit 10 ml DADDTC-Lösung 40 Sekunden kräftig geschüttelt. Dabei gehen Antimon und Arsen in die organische Phase über, die nach Trennung der Phasen in eine offene Quarzschale

abgelassen wird. Die wässrige Phase wird anschließend dreimal mit 2 ml Chloroform ohne Schütteln nachgewaschen und das Wasch-Chloroform dem Hauptextrakt zugefügt. Extraktion mit DADDTc und Nachwaschen mit Chloroform werden noch einmal wiederholt und alle organischen Phasen vereinigt. Zum Abschluß wird für 5 Sekunden mit 5 ml Chloroform ausgeschüttelt und auch dieser organische Extrakt zu den übrigen gegeben. Die wässrige Phase, die im Schütteltrichter verblieben ist, kann verworfen werden, da alles vorhandene Arsen und Antimon in die organische Phase übergegangen ist.

Aufbereitung des organischen Komplexes

Es werden folgende Reagentien benötigt:

1. 10 N Schwefelsäure.
2. Konzentrierte Salpetersäure p.a. (Merck).
3. Bidestilliertes Wasser.

Nach Zugabe von 5 ml bidestilliertem Wasser werden die vereinigten organischen Phasen solange in einem Wasserbad erhitzt, bis alles Chloroform verdampft ist. Danach werden 8 ml einer 10 N Schwefelsäure und 1 ml konzentrierte Salpetersäure dazugegeben und die Lösung wird vorsichtig bis zum Kochen

erhitzt. Hierbei wird der DADDTG-Metallkomplex oxydativ zerstört und Arsen und Antimon in Freiheit gesetzt.

Das Reaktionsgemisch soll am Ende völlig klar und farblos sein. Letzte Reste an Salpetersäure werden durch Erhitzen der Lösung bis zum Rauchen der Schwefelsäure und anschließendem 3maligem Aufkochen mit je 5 ml bidestilliertem Wasser ausgetrieben. Es liegen dann etwa 5 ml einer schwefelsauren Lösung vor, in der alles Arsen und Antimon enthalten ist.

Für den nachfolgenden Antimonnachweis wird diese Lösung unter mehrmaligem Nachspülen mit bidestilliertem Wasser vollständig in ein 25 ml-Meßkölbchen überführt und bei 20°C bis zur Eichmarke aufgefüllt (Lösung II).

Antimonbestimmung nach WYATT

Folgende Reagentien und Geräte werden benötigt:

1. Kaliumjodid-Ascorbinsäure 15%ig an Kaliumjodid, 2,5%ig an Ascorbinsäurelösung; in dunkler Flasche aufbewahrt.
2. 10 N Schwefelsäure.
3. Bidestilliertes Wasser.

4. 20 mm-Küvetten aus optischem Glas.

5. Spektralphotometer.

Genau 5 ml der Lösung II werden in ein 25 ml-Meßkölbchen pipettiert, dann 7 ml einer 10 N Schwefelsäure und 10 ml der Kaliumjodid-Ascorbinsäurelösung zugefügt und bei 20°C mit bidestilliertem Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt.

Die Extinktion des sich entwickelnden gelben Farbkomplexes kann nach 5 Minuten mit einem Spektralphotometer bei 425 nm mit 20 mm-Küvetten gemessen werden. Als Blindwert dient ein Ansatz aus 7 ml 10 N Schwefelsäure, 10 ml Kaliumjodid-Ascorbinsäurelösung, mit bidestilliertem Wasser auf 25 ml aufgefüllt.

Der Gehalt an Antimon in 5 ml der Lösung II kann aus der Eichkurve abgelesen werden, Zur Berechnung der in 5 ml Vollblut enthaltenen Gesamtmenge Antimon muß dieses Ergebnis mit dem Faktor 10 multipliziert werden.

Herrn Prof. Dr. med. F. Schleyer danke ich für die Überlassung des Themas und die Durchsicht des Textentwurfs.

Herrn Dipl.-Chemiker G. Kamm bin ich für seine Anleitung, die Überwachung der Versuche und seine zahlreichen Ratschläge sehr dankbar.

Lebenslauf

Am 29.8.1947 wurde ich in Podberesje/UdSSR geboren. Nach Rückkehr 1952 in die DDR und Übersiedlung 1955 in die Bundesrepublik nach Essen besuchte ich dort bis 1958 die Grundschule. Dann trat ich in das Helmholtz-Gymnasium in Essen ein und setzte meine Ausbildung ab 1959 am Gymnasium an der Hermann Böse-Straße in Bremen fort. Im Juni 1967 legte ich dort die Reifeprüfung ab. Vom Wintersemester 1967/68 bis zum Sommersemester 1970 studierte ich an der Universität München zuerst in der Tiermedizinischen Fakultät und nach bestandem Vorphysikum an der Humanmedizinischen Fakultät. Im Sommersemester 1970 wechselte ich dann an die Medizinische Fakultät der Universität Marburg, wo ich am 27.3.1971 meine ärztliche Vorprüfung bestand. Nach weiteren 6 klinischen Semestern beendete ich mein Medizinstudium mit der Staatsprüfung am 8. August 1974. Während der Medizinalassistentenzeit arbeitete ich 4 Monate im Institut für Rechtsmedizin sowie 4 Monate in der Medizinischen Poliklinik der Universität Marburg. Nach weiteren 4 Monaten Tätigkeit in der Chirurgischen Abteilung des Kreiskrankenhauses Bad Berleburg erhielt ich am 25. November 1975 die Approbation zum Arzt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren
Professoren:

in München: Bachmann, Faessler, Frick,
Hörhammer, Huisgen, Kramer,
Wiberg

in Marburg: Bommer, Brück, Buchholz, Exner,
Friedrich, Hamelmann, Heß,
Heuser, Hort, Jacob, Karlson,
Klaus, Koransky, Linneweh,
Martini, Reim, Rodeck, Rohen,
Schleyer, Siegert, Straub,
Thoenes, Uhlarik

